

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949

(WiGBI. S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
4. DEZEMBER 1952

DEUTSCHES PATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr. 857 948

KLASSE 12 o GRUPPE 5 o4

B7159 IVd/12 o

Dr. Hans Krzikalla, Heidelberg und Dr. Karl Merkel, Ludwigshafen/Rhein
sind als Erfinder genannt worden

Badische Anilin- & Soda-Fabrik
(I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft »In Auflösung«),
Ludwigshafen/Rhein

Verfahren zur Herstellung von neutralen Estern der Kohlensäure

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 25. Dezember 1943 an
Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet
(Ges. v. 15. 7. 51)

Patentanmeldung bekanntgemacht am 28. Februar 1952
Patenterteilung bekanntgemacht am 9. Oktober 1952

Neutrale einfache oder gemischte Ester der Kohlensäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen werden vielfach durch Umsetzung von Halogen-ameisensäureestern mit Alkoholen hergestellt. Hier-
5 bei wird Halogenwasserstoff frei, und man arbeitet daher in Gegenwart von säurebindenden Mitteln, wie Alkalien oder Erdalkalien oder ihren Carbonaten oder organischen Basen, z. B. Pyridin oder Dimethylanilin. Diese gehen dabei in die Halo-
10 genide bzw. Halogenhydrate über, die aus dem Umsetzungserzeugnis entfernt, z. B. ausgewaschen, und gegebenenfalls durch Behandlung mit Alkalien wieder regeneriert werden müssen. Dabei ist es in
15 der Regel nicht möglich, den Halogenwasserstoff als solchen nutzbar zu machen.

Es wurde nun gefunden, daß man in technisch besonders einfacher Weise neutrale Ester der Kohlensäure herstellen kann, wenn man Halogen-ameisensäureester auf Alkohole bei erhöhter Tem-
peratur unter vermindertem Druck, aber in Ab- 20
wesenheit von säurebindenden Mitteln einwirken läßt. Besonders gut und glatt verläuft die Um-
setzung, wenn die aufeinander einwirkenden Kom-
ponenten einen höheren Siedepunkt besitzen, wie
es z. B. bei den mehrwertigen Alkoholen oder 25
höheren einwertigen Alkoholen der Fall ist. Das Arbeiten unter vermindertem Druck hat den Vor-
teil, daß der sich bildende Halogenwasserstoff so-
fort abgeführt wird und daher in dem Umsetzungs-
gemisch nur in geringer Konzentration vorliegt, so 30

daß ein Ersatz von Hydroxylgruppen der Alkohole durch Halogen nur in sehr untergeordneter Menge eintritt. Die in sehr guter Ausbeute gebildeten Ester sind sehr rein und bedürfen daher meist keiner besonderen Reinigung. Der Halogenwasserstoff kann z. B. in Wasser absorbiert und beliebig verwendet werden.

Für die Arbeitsweise eignen sich sowohl einwertige als auch mehrwertige Alkohole bzw. deren Halogenameisensäureester. Man kann die Komponenten mischen und dann bei langsam gesteigerter Temperatur unter vermindertem Druck erhitzen oder auch eine der beiden Komponenten vorlegen und die andere bei der Reaktionstemperatur von z. B. über 50° langsam zufließen lassen. Zuletzt wird bei weiterer Temperaturerhöhung die Abspaltung des Halogenwasserstoffs zu Ende geführt. Bei Komponenten, die einen nicht ausreichend hohen Siedepunkt haben, ist es zweckmäßig, unter Rückflußkühlung zu arbeiten. Die Geschwindigkeit der Halogenwasserstoffentwicklung wird durch die Temperaturführung so gesteuert, daß ein etwa gleichbleibender verminderter Druck, der natürlich vom Siedepunkt der Komponenten und des gebildeten neutralen Esters abhängt, aufrechterhalten werden kann.

Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1

In 2365 Teile des Dichlorameisensäureesters des 1,4-Butandiols läßt man unter Rühren bei etwa 75° unter einem Druck von 35 mm Hg 990 Teile 1,4-Butandiol im Verlauf von etwa 5 Stunden eintropfen. Dann wird so langsam auf etwa 220° erwärmt, daß der Druck möglichst konstant bleibt. Nach Beendigung der Entwicklung von Chlorwasserstoff, der in Wasser absorbiert wird, erhält man einen in der Kälte wachsartigen Polyester in einer Ausbeute von über 95%. Dieser Ester schmilzt klar bei etwa 62 bis 65°, hat ein spezifisches Gewicht von etwa 1,4 und ein Molekulargewicht über 2000. Er löst sich in aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie in Estern, Äthern, Ketonen und Pyridin, jedoch nicht in niederen aliphatischen Alkoholen, Benzenen oder Tetrachlorkohlenstoff. Gegen siedendes Wasser, auch bei Gegenwart von Alkalien oder Säuren, ist der Ester recht beständig.

Ähnliche Wachse erhält man, wenn man 1,6-Hexandiol nach obiger Art mit dem Dichlorameisen-

säureester des 1,6-Hexandiols oder des 1,4-Butylenglykols umgesetzt. Die Erzeugnisse sind z. B. in der Textil- und Klebstoffindustrie verwendbar.

Beispiel 2

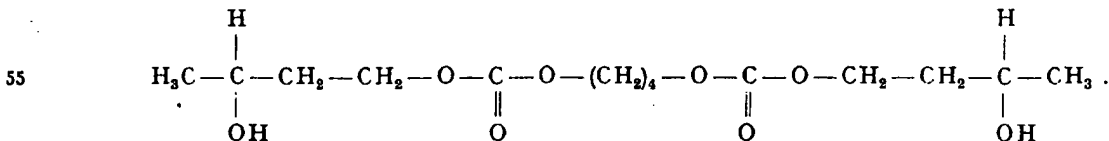
1613 Teile des Dichlorameisensäureesters des 1,4-Butandiols werden in einem Rührgefäß bei einem Druck von etwa 40 mm Hg auf 70° erwärmt. Dann läßt man im Verlauf von etwa 8 Stunden 1950 Teile Äthylenglykolmonobutyläther so langsam zutropfen, daß das Vakuum etwa konstant bleibt. Darauf wird die Temperatur langsam auf etwa 130° gesteigert, wobei ein Teil des überschüssigen Äthylenglykolmonobutyläthers abdestilliert. Das erhaltene Öl wird mit Soda schwach alkalisch gemacht und zur Entfernung des restlichen Äthers mit Wasserdampf behandelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 93%. Das Öl ist leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln, auch in Benzin, Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff, löslich. Es eignet sich z. B. als Schneidöl in der Metallindustrie und als Öl für Textilzwecke.

Beispiel 3

Zu 215 Teilen des Dichlorameisensäureesters des 1,4-Butandiols läßt man in einem Rührgefäß im Verlauf von etwa 2 Stunden bei 75° und 35 mm Druck unter Rühren ein Gemisch von 68 Teilen 1,4-Butandiol und 68 Teilen Trimethylolpropan zutropfen. Dann wird die Temperatur langsam auf 180 bis 200° gesteigert und die Masse etwa 2 Stunden dabei gehalten. Man erhält 257 Teile einer zähflüssigen Masse, die noch eine Hydroxylzahl von etwa 175 besitzt und in heißem Benzol löslich ist. Sie kann zur Herstellung von Lackharzen Verwendung finden.

Beispiel 4

Zu 400 Teilen 1,3-Butandiol läßt man unter Rühren bei einem Druck von 30 bis 50 mm Hg bei etwa 75° 430 Teile des Dichlorameisensäureesters des 1,4-Butandiols im Verlauf von etwa 5 Stunden zutropfen. Dann wird bei 80 mm Hg zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung bis auf 150° erhitzt. Zuletzt wird bei gutem Vakuum das überschüssige 1,3-Butandiol abdestilliert. Man erhält in sehr guter Ausbeute ein Öl mit der Hydroxylzahl 340, das wahrscheinlich folgende Zusammensetzung hat:



Der Ester löst sich leicht in fast allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin und ist z. B. als Weichmacher für Lacke oder auch als Zwischenprodukt für weitere Umsetzungen geeignet.

Beispiel 5

130 Teile Äthylenglykolmonobutyläther werden mit 152 Teilen des Chlorameisensäureesters des 3-Oxytetrahydrofurans unter Rühren bei 70 bis 80°

- und 20 mm Druck erhitzt. Wenn die Chlorwasserstoffentwicklung nachläßt, wird die Temperatur langsam auf 120° bei etwas höherem Druck gesteigert, bis sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelt. Der Überschuß des Äthylenglykolmonobutyläthers wird dann bei gutem Vakuum abdestilliert. Man erhält einen öligen Kohlensäureester, der in fast allen organischen Lösungsmitteln löslich ist.
- 10 In ähnlicher Weise lassen sich viele andere Kohlensäureester gemischter oder einheitlicher Art,

z. B. auch solche aus höheren einwertigen aliphatischen Alkoholen, herstellen.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von neutralen Estern der Kohlensäure durch Umsetzung von Halogenameisensäureestern ein- oder mehrwertiger Alkohole mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, dadurch gekennzeichnet, daß man in Abwesenheit säurebindender Mittel bei erhöhter Temperatur unter vermindertem Druck arbeitet.